

HIGH SPECIFIC SURFACE AREA ZIRCONIUM OXIDE MATERIAL AND ITS MANUFACTURING METHOD

Patent number: JP2001253714
Publication date: 2001-09-18
Inventor: NAKATANI TOSHIO; OUCHI KIMIO
Applicant: DAICHI KIGENSOKAGAKU KOGYO CO
Classification:
- international: C01G25/02; B01J21/06; B01J32/00
- european:
Application number: JP20000068982 20000313
Priority number(s): JP20000068982 20000313

Report a data error here

Abstract of JP2001253714

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a zirconium material having high specific surface area and excellent heat resistance (thermal stability) of the specific surface area. **SOLUTION:** The high specific surface area zirconium oxide material is an amorphous material consisting essentially of Zr and O and having at least 150 m²/g specific surface area and the manufacturing method is provided.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-253714
(P2001-253714A)

(43) 公開日 平成13年9月18日 (2001.9.18)

| (51) Int.Cl. | 識別記号 | F I | テマコード* (参考) |
|---------------|------|---------------|-------------|
| C 0 1 G 25/02 | | C 0 1 G 25/02 | 4 G 0 4 8 |
| B 0 1 J 21/06 | | B 0 1 J 21/06 | A 4 G 0 6 9 |
| 32/00 | | 32/00 | |

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-68982 (P2000-68982)

(22) 出願日 平成12年3月13日 (2000.3.13)

(71) 出願人 000208662

第一稀元素化学工業株式会社

大阪府大阪市住之江区平林南1丁目6番38号

(72) 発明者 中谷 利雄

大阪府大阪市住之江区平林南1丁目6番38号 第一稀元素化学工業株式会社内

(72) 発明者 大内 公夫

大阪府大阪市住之江区平林南1丁目6番38号 第一稀元素化学工業株式会社内

(74) 代理人 100065215

弁理士 三枝 英二 (外8名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高比表面積酸化ジルコニウム質材料及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高い比表面積を有し、かつ、比表面積の耐熱性（熱安定性）に優れた酸化ジルコニウム質材料を提供する。

【解決手段】 Zr及びOを主要構成成分とする非晶質材料であって、比表面積が少なくとも150 m²/gである高比表面積酸化ジルコニウム質材料、及びその製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】Zr及びOを主要構成成分とする非晶質材料であって、比表面積が少なくとも $150\text{ m}^2/\text{g}$ である高比表面積酸化ジルコニウム質材料。

【請求項2】 800°C で熱処理した後において、酸化ジルコニウムの正方晶を含む結晶構造を有し、かつ、比表面積が少なくとも $100\text{ m}^2/\text{g}$ である請求項1記載の高比表面積酸化ジルコニウム質材料。

【請求項3】 800°C で熱処理した後において、結晶子径が 150 \AA 以下である請求項1又は2に記載の高比表面積酸化ジルコニウム質材料。

【請求項4】ジルコニウムイオンを含む溶液から沈殿物を生成させて酸化ジルコニウム質材料を調製するに際し、当該溶液に少なくともジアミン化合物を添加することを特徴とする高比表面積酸化ジルコニウム質材料の製造方法。

【請求項5】ジルコニウムイオンを含む溶液のpHが5～10となるようにジアミン化合物を添加する請求項4記載の製造方法。

【請求項6】生成した沈殿物をさらに熱処理する請求項5記載の製造方法。

【請求項7】ジルコニウムイオンを含む溶液に、ジルコニウム以外の金属イオン又は金属粒子がさらに含まれる請求項4～6のいずれかに記載の製造方法。

【請求項8】請求項1～3のいずれかに記載の材料からなる触媒材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高比表面積酸化ジルコニウム質材料及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】酸化ジルコニウムは、近年、その優れた耐熱性から、触媒材料及び触媒担体をはじめとして様々な製品に幅広く利用されつつある。

【0003】例えば、最も過酷な雰囲気とされている自動車排ガス浄化触媒において、酸化ジルコニウムは酸化セリウムの耐熱性向上及び貴金属の焼結抑制のために使用されている（船曳正起：触媒，31，8，566頁（1989年））。

【0004】また、リーンバーンエンジンからの排気ガス中に含まれる NO_x ガスを浄化する NO_x 吸蔵還元型の触媒において貴金属の担体として用いられている（特開平11-138021号、特開平11-226404号等）。硫酸又はタングステン酸と複合させた酸化ジルコニウムは、固体酸触媒として有用であるとの報告もされている（特開平9-103681号、特開平6-210176号、特開平5-112473号、特開昭61-24641号等）。

【0005】これらの触媒担体分野で使用される酸化ジルコニウムは、可能な限り比表面積が高い方が好まし

い。また、複合物の前駆体として使用する場合においても高比表面積、すなわち反応活性が高いことが望まれる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、アルミニウム、ケイ素、セリウム等を添加して複合酸化物とした場合には高い比表面積が確保できることが報告されているものの、純粋な酸化ジルコニウム（アルミニウム、ケイ素、セリウム等含まず、実質的に酸化ジルコニウムのみからなるもの）においてはそのような例は報告されていない。

【0007】従来から知られている純粋な酸化ジルコニウムにおいて、これを 400°C で焼成した後の比表面積はせいぜい $100\text{ m}^2/\text{g}$ 程度である。また、この酸化ジルコニウムを 800°C で熱処理した際の比表面積は約 $20\text{ m}^2/\text{g}$ となり、熱による劣化が著しい。このように、アルミナ等と比較した場合、中・高温域での比表面積の低さが酸化ジルコニウムの大きな欠点とされている。

【0008】従って、本発明は、高い比表面積を有し、かつ、比表面積の耐熱性（熱安定性）に優れた酸化ジルコニウム質材料を提供することを主な目的とする。また、本発明は、かかる材料を工業的規模で再現性良く製造する方法を提供することも目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、従来技術の問題点を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特定の製法によって得られた材料が特異な性質を有することを見出し、ついに本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち、本発明は、下記の高比表面積酸化ジルコニウム質材料及びその製造方法に係るものである。

【0011】1. Zr及びOを主要構成成分とする非晶質材料であって、比表面積が少なくとも $150\text{ m}^2/\text{g}$ である高比表面積酸化ジルコニウム質材料。

【0012】2. ジルコニウムイオンを含む溶液から沈殿物を生成させて酸化ジルコニウム質材料を調製するに際し、当該溶液に少なくともジアミン化合物を添加することを特徴とする高比表面積酸化ジルコニウム質材料の製造方法。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の高比表面積酸化ジルコニウム質材料は、Zr及びOを主要構成成分とする非晶質材料であって、比表面積が少なくとも $150\text{ m}^2/\text{g}$ である。

【0014】本発明の酸化ジルコニウム質材料は、ジルコニウム原子及び酸素原子の存在を必須とするが、本発明の効果を妨げない範囲内で不可避不純物等の第三成分が含まれていても良い。本発明では、実質的にZr及びOのみからなる材料においても、特に高い比表面積を達

成することができる。

【0015】本発明の酸化ジルコニウム質材料は非晶質である。従って、X線回折像はブロードな状態のままであり、明確なピークは存在しない。特に、本発明材料は、少なくとも400℃で熱処理した場合にも非晶質を維持していることが好ましい。

【0016】本発明材料の比表面積は少なくとも150 m²/g（好ましくは少なくとも200 m²/g）であり、最終製品の用途、使用目的等に応じて上記範囲内で適宜設定すれば良い。例えば、本発明材料を石油化学用触媒担体として用いる場合は、その比表面積は通常200 m²/g以上、特に250 m²/g以上とすることが好ましい。

【0017】また、本発明の酸化ジルコニウム質材料では、この材料を800℃で熱処理した後において、酸化ジルコニウムの正方晶を含む結晶構造を有し、かつ、比表面積が少なくとも100 m²/gであることが好ましい。このような特性をもつ材料は、高温下での耐熱性が要求される用途、例えば自動車排ガス浄化用触媒担体に好適に用いることができる。

【0018】800℃熱処理後の結晶構造については、本発明の効果を妨げない範囲内で正方晶以外の結晶相（例えば、単斜晶等）を有していても良い。このように、本発明では、800℃熱処理後の結晶構造において正方晶とともに他の結晶相が混在していても良いが、正方晶の割合が80体積%以上、特に90体積%以上からなる結晶構造であることが好ましい。これにより、特に高い比表面積を確保することが可能となる。

【0019】さらに、本発明の酸化ジルコニウム質材料では、この材料を800℃で熱処理した後において、結晶子径が150 Å以下（特に100 Å以下）であることが好ましい。本発明材料は、結晶成長が上記結晶子径の範囲内に抑制される場合には、特に高い比表面積を達成することができる。

【0020】本発明材料は、細孔容積が通常0.3 cc/g以上、特に0.5 cc/g以上であることが好ましい。また、細孔半径は通常40 Å以下、特に25 Å以下であることが好ましい。

【0021】また、この材料を800℃で熱処理した後における細孔容積は通常0.2 cc/g以上、特に0.25 cc/g以上であることが好ましい。同様に、この材料を800℃で熱処理した後における細孔半径は通常200 Å以下、特に100 Å以下であることが好ましい。

【0022】さらに、本発明材料は、この材料を400℃で熱処理した後において、少なくとも250 m²/gの比表面積、特に少なくとも300 m²/gの比表面積を有していることが好ましい。

【0023】本発明における800℃（又は400℃）での熱処理は、例えば上記材料5 gをルツボにとり、予

め800℃（又は400℃）に加熱されている電気炉中で酸化性雰囲気中800℃（又は400℃）で3時間処理し、次いで電気炉からルツボを取り出してデシケーター中で室温（約18℃）まで放置冷却することにより行われる。従って、少なくとも上記熱処理によって上記比表面積又は結晶子径を示すものは本発明に包含される。

【0024】本発明の高比表面積酸化ジルコニウム質材料は、例えばジルコニウムイオンを含む溶液から沈殿物を生成させて酸化ジルコニウム質材料を調製するに際し、当該溶液に少なくともジアミン化合物を添加すること（本発明方法）によって製造することができる。

【0025】ジルコニウムイオンを含む溶液は、例えばジルコニウム原料を適当な溶媒に溶解させたものを用いることができる。ジルコニウム原料としては、ジルコニウムイオンを供給できるものであれば特に限定されない。例えば、溶媒として水等の水系溶媒を用いる場合は、オキシ硝酸ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム等のジルコニウム無機酸塩を用いることができる。また例えば、メタノール、エタノール等の有機溶媒を用いる場合は、ジルコニウムテトラブトキシド等のジルコニウム有機酸塩を用いることができる。本発明では、工業的規模での生産性等の見地より、水系溶媒（特に水）においてオキシ塩化ジルコニウムを用いることが好ましい。

【0026】上記溶液におけるジルコニウムイオンの濃度は、用いる塩類の種類（溶解度）等に応じて適宜設定すれば良いが、通常は溶媒1000 g中に酸化ジルコニウムとして5～200 g程度、好ましくは10～80 gとすれば良い。

【0027】本発明方法では、上記溶液に少なくともジアミン化合物を添加する。ジアミン化合物としては、用いる溶媒に溶媒和するものであれば特に制限されず、公知の製法で得られるもの又は市販品を用いることができる。例えば、ヒドラジン、エチレンジアミン、p-フェニレンジアミン等のジアミン化合物を使用することができる。

【0028】ジアミン化合物の添加量は、用いるジアミン化合物の種類（溶解度）等に応じて適宜変更できるが、通常は上記溶液のpHが5～10程度、好ましくは7～9となるようにすれば良い。

【0029】本発明方法では、ジアミン化合物の添加により沈殿物を生成させることができるが、必要に応じて塩基を添加して沈殿物を生成させることもできる。塩基としては、特に制限されず、例えば水酸化アンモニウム、重炭酸アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等を使用することができる。

【0030】塩基の添加量は、上記溶液から沈殿物を生成させることができれば特に限定されず、通常は上記溶液のpHが5以上、好ましくは7以上となるようにすれば良い。

【0031】また必要に応じて、上記溶液中にジルコニ

ウム以外の金属イオン又は金属粒子がさらに含まれていても良い。これら金属イオン等は1種又は2種以上を配合できる。これにより、ジルコニウムとの複合体を製造することができる。例えば、Mg、Al、Si、Ca、Sc、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、In、Sn、Mo、W等のほか、La、Ce、Pr等のランタノイド元素等を上記溶液中に添加することができる。

【0032】また、本発明方法では、上記溶液の温度は特に限定的ではなく室温付近でも実施できるが、工業的規模での生産性等に応じて必要により60℃以上、特に90～110℃の温度に加熱しても良い。

【0033】次いで、生成した沈殿物を固液分離法により回収し、酸化ジルコニウム質材料を得る。固液分離法は、例えば濾過、遠心分離、デカンテーション等の公知の方法に従えば良い。回収後、必要に応じて酸化ジルコニウム質材料を水洗しても良い。

【0034】得られた酸化ジルコニウム質材料は、さらに必要に応じて乾燥させても良い。乾燥方法は、公知の方法に従えば良く、例えば自然乾燥、加熱乾燥等のいずれであっても良い。また、必要であれば、乾燥処理後に粉碎処理、分級処理等を実施しても良い。

【0035】また必要に応じて、酸化ジルコニウム質材料を熱処理することもできる。熱処理温度は、酸化ジルコニウム質材料が非晶質を維持する限り特に限定されないが、通常は400～800℃程度、好ましくは400～600℃とすれば良い。熱処理雰囲気は、大気中又は酸化性雰囲気中とすれば良い。

【0036】

【作用】本発明のジルコニウム質材料は、非晶質を示すX線回折像を示す。一般に、酸化ジルコニウムは400℃で結晶化することが知られているが、本発明材料は少なくとも600℃まで非晶質体として存在する。

【0037】また、一般に、800℃で熱処理した後、正方晶酸化ジルコニウムとするためには安定化剤（例えば、イットリウム、カルシウム、マグネシウム、セリウム等）を固溶させ、安定化酸化ジルコニウムを生成させる必要がある。これに対し、本発明の酸化ジルコニウムでは、結晶径が非常に小さい微細結晶から構成されているため、安定化剤なしでも正方晶系を得ることができる。これは、微粒子化に伴い表面エネルギーが増大することにより、正方晶から単斜晶への変態を抑制することによるものである。このような状態の正方晶を安定化酸化ジルコニウムと区別するため、準安定化正方晶ジルコニウムと呼ぶこともある。

【0038】また、本発明の製造方法においては、特にジアミン化合物を添加して溶液中に存在させることが特徴である。これにより、ジアミン化合物がジルコニウムイオン(Zr^{4+} 又は ZrO_2^{2+})と水酸化物イオン(OH^-)との不規則に重合した水酸化物沈殿の生成を抑制

し、一定の重合数に制御された塩基性沈殿物を得ることができる。また、水和水（配位水、表面付着水等を含む）の位置にジアミン化合物が配位するため、沈殿物の凝集はジアミン化合物の二座を介して生じ、熱処理脱水時において焼結を抑制する効果を発現させることができる。

【0039】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、従来の酸化ジルコニウムとは異なる結晶系及び比表面積を有し、かつ、800℃以上という高温域まで比表面積が安定な酸化ジルコニウムを工業的規模で再現性良く製造することができる。

【0040】そして、本発明の酸化ジルコニウム質材料は、その比表面積が大きいことから、触媒材料（例えば、触媒、触媒担体、助触媒等）をはじめ、吸着材、イオン交換材等として有用である。

【0041】特に、自動車排ガス浄化用触媒等における貴金属の担体（触媒担体）、固体触媒酸における硫酸タングステン酸等との複合化のための触媒材料のほか、高い比表面積が要求される用途あるいは高温域で使用される用途において好適に用いることができる。

【0042】

【実施例】以下に実施例及び比較例を示し、本発明の特徴を一層明確にする。なお、本発明は、これら実施例の態様に限定されるものではない。

【0043】実施例中における各物性は以下の方法により測定した。また、各実施例及び比較例において得られた材料中には、不可避不純物として酸化ハフニウムを1.3～2.5重量%含有している。

(1) X線回折分析

X線回折装置（「ガイガーフレックスRAD-2C」リガク製）を用いて測定した。

(2) 結晶子径

X線回折装置（「ガイガーフレックスRAD-2C」リガク製）を用いて測定した結果に基づき、シェラー法により算出した。

(3) 比表面積

比表面積計（「フローソーブ-II」マイクロメリティクス製）を用い、BET法により測定した。

(4) 細孔容積及び細孔半径

測定装置「Autosorb-1, Quantachrome(MODEL NO.AS1KR)」を用い、BJH法により測定した。

【0044】実施例1

オキシ塩化ジルコニウムを酸化ジルコニウムとして20gとなるように秤量し、これを水に溶解させて500gの溶液とした。この溶液に、95重量%のエチレンジアミンを添加し、次いで25重量%の水酸化アンモニウムを添加して溶液のpHを10に調整し、沈殿物を生成させた。沈殿物をろ別して回収した後、水洗した。次に、沈殿物を400℃で5時間焼成した。得られた焼成体の

比表面積は $245 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。また、この焼成体についてX線粉末回折分析を行った。その結果を図1A(400℃熱処理)に示す。図1Aより、焼成体は非晶質であることが確認された。これをさらに800℃で熱処理した試料についてX線粉末回折分析を行った。その結果を図1A(800℃熱処理)に示す。図1Aより、試料は単斜晶系を含む正方晶からなる酸化ジルコニウム(正方晶の割合:約99体積%)であることを確認した。この比表面積は $105 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、結晶子径は98Åであった。これらの結果を表1に示す。また、表1には、上記沈殿物の細孔容積及び細孔半径、上記800℃で熱処理した試料の細孔容積及び細孔半径を示す。さらに、上記沈殿物における熱処理温度と比表面積との関係を調べた結果を図2に示す。

【0045】実施例2

オキシ塩化ジルコニウムを酸化ジルコニウムとして20gとなるように秤量し、これを水に溶解させて500gの溶液とした。この溶液に、60重量%の抱水ヒドラジン($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)を添加して溶液のpHを8に調整し、沈殿物を生成させた。沈殿物をろ別して回収した後、水洗した。次に、沈殿物を400℃で5時間焼成した。得られた焼成体の比表面積は $317 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。また、この焼成体についてX線粉末回折分析を行った。その結果を図1B(400℃熱処理)に示す。図1Bより、焼成体は非晶質であることを確認した。これをさらに800℃で熱処理した試料をX線粉末回折分析を行った。その結果を図1B(800℃熱処理)に示す。図1Bより、試料は単斜晶系を含む正方晶からなる酸化*

実施例1、2及び比較例による酸化ジルコニウムの物性比較

| | 実施例1 | 実施例2 | 比較例 |
|-------------------------------|------|------|------|
| 比表面積(m^2/g) | 245 | 317 | 107 |
| 結晶子系(Å) | 非晶質 | 非晶質 | 92 |
| 細孔容積(cc/g) | 0.58 | 0.62 | 0.26 |
| 細孔半径(Å) | 18 | 21 | 50 |
| 【800℃熱処理後】 | | | |
| 比表面積(m^2/g) | 105 | 128 | 21 |
| 結晶子系(Å) | 98 | 96 | 211 |
| 細孔容積(cc/g) | 0.26 | 0.28 | 0.16 |
| 細孔半径(Å) | 62 | 43 | 238 |

【0048】表1の結果からも明らかなように、比較例では、比表面積が $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である沈殿物であり、これを800℃で熱処理した後は比表面積が $21 \text{ m}^2/\text{g}$ が大幅に低下する。

【0049】これに対し、実施例1及び2の沈殿物は、800℃で熱処理した後においても $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上という大きな比表面積を維持できることがわかる。また、800℃熱処理後における細孔容積は $0.2 \text{ cc}/$

*ジルコニウム(正方晶の割合:約99体積%)であることが確認された。この比表面積は $128 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、結晶子径は98Åであった。これらの結果を表1に示す。また、表1には、上記沈殿物の細孔容積及び細孔半径、上記800℃で熱処理した試料の細孔容積及び細孔半径を示す。さらに、上記沈殿物における熱処理温度と比表面積との関係を調べた結果を図2に示す。

【0046】比較例

エチレンジアミンを使用しなかったほかは、実施例1と同様にして沈殿物を得た。この沈殿物を400℃で5時間焼成した。得られた焼成体の比表面積は $107 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。また、この焼成体についてX線粉末回折分析を行った。その結果を図1C(400℃熱処理)に示す。図1Cより、焼成体は少量の正方晶を含む単斜晶からなる酸化ジルコニウムであることを確認した。これをさらに800℃で熱処理した試料についてX線粉末回折分析を行った。その結果を図1C(800℃熱処理)に示す。図1Cより、試料は単斜晶からなる酸化ジルコニウム(正方晶の割合:約3体積%)であることが確認された。この比表面積は $21 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、結晶子径は211Åであった。これらの結果を表1に示す。また、表1には、上記沈殿物の細孔容積及び細孔半径、上記800℃で熱処理した試料の細孔容積及び細孔半径を示す。さらに、上記沈殿物における熱処理温度と比表面積との関係を調べた結果を図2に示す。

【0047】

【表1】

g以上、細孔半径200Å以下という特異な構造を有することがわかる。

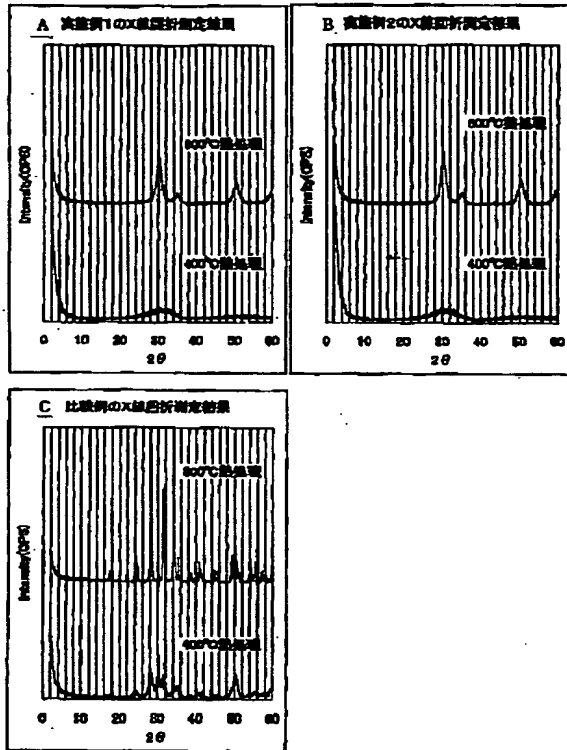
【図面の簡単な説明】

【図1】各実施例及び比較例における400℃及び800℃加熱後のX線回折分析結果を示す図である。

【図2】各実施例及び比較例における沈殿物における熱処理温度と比表面積との関係を調べた結果を示す図である。

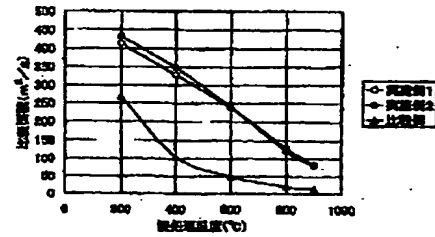
【図1】

本発明の酸化ジルコニウムにおけるX線回折強度の焼成温度による変化



【図2】

本発明の酸化ジルコニウムにおけるX線回折強度の焼成温度による変化



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G048 AA02 AB02 AC08 AD06 AE05
 4G069 AA01 AA08 BA05A BA05B
 CA03 CA09 DA06 EC02Y
 EC03X EC03Y EC04Y EC05Y
 EC26 FA01 FC07